

## RESIN COMPOSITION FOR CALENDERING AND SHEET MOLDINGS

Patent Number: JP9208798  
Publication date: 1997-08-12  
Inventor(s): SHIRATORI TAKAAKI; IWASAKI TADASHI; HARADA TAKASHI; FUJII SEIZO; ZENKO MITSUTO  
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD  
Requested Patent: JP9208798  
Application Number: JP19960020052 19960206  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L55/02; B29C43/24; C08L25/12  
EC Classification:  
Equivalents: JP3335061B2

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition which can be calendered with increased peelability from the surroundings of the bank and the hot rollers without adverse effect on its excellent performance by admixing a specific copolymer to a rubber-modified thermoplastic resin.

**SOLUTION:** This resin composition is prepared by formulating (A) 0.1-15 pts.wt. of a copolymer from 10-90wt.% of methyl methacrylate units, 5-60wt.% of an alkyl acrylate units, preferably butyl acrylate and 0-50wt.% of monomer units copolymerizable with these monomers to 100 pts.wt. of a rubber-modified thermoplastic resin having (B) 10-90 55-90 pts.wt. of an aromatic vinyl compound, preferably styrene onto 25-75 pts.wt. of a rubber (co)polymer, preferably polybutadiene rubber and (C) 10-90 pts.wt. of a copolymer having 10-45wt.% of a vinyl cyanide units and 55-90wt.% of an aromatic vinyl units.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208798

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 55/02  
B 29 C 43/24  
C 08 L 25/12  
// (C 08 L 55/02  
33:12

識別記号 L M E  
府内整理番号 L D Y

F I  
C 08 L 55/02  
B 29 C 43/24  
C 08 L 25/12  
L M E  
L D Y

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-20052

(22)出願日 平成8年(1996)2月6日

(71)出願人 000006035  
三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番19号  
(72)発明者 白鳥 高明  
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱  
レイヨン株式会社東京技術・情報センター  
内  
(72)発明者 岩崎 直史  
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱  
レイヨン株式会社東京技術・情報センター  
内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品

(57)【要約】

【課題】 A B S樹脂の本来の性能を損なうことなく、  
カレンダー加工が可能なA B S樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ゴム変性熱可塑性樹脂(I)100重量部に、メタクリル酸メチル単位10~95重量%、アクリル酸アルキルエステル単位5~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位0~50重量%から得られる共重合体(II)0.1~15重量部を配合してなるカレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体25~70重量%に、シアン化ビニル化合物10~45重量部および芳香族ビニル化合物55~90重量部からなる混合物30~75重量%がグラフト重合されてなるグラフトゴム共重合体(I-1)10~90重量部とシアン化ビニル化合物単位10~45重量%および芳香族ビニル化合物単位55~90重量%からなる共重合体(I-2)10~90重量部とからなるゴム変性熱可塑性樹脂(I)100重量部に、メタクリル酸メチル単位10~95重量%、アクリル酸アルキルエステル単位5~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位0~50重量%からなる共重合体(II)0.1~1.5重量部を配合してなるカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項2】 共重合体(II)が、メタクリル酸メチル単位40~95重量%とアクリル酸アルキルエステル単位5~60重量%およびこれらと共重合可能な単量体単位0~30重量%からなり、かつ1g/1クロロホルム溶液25°Cで測定した還元粘度(ηsp/C)が0.1~2.0(1/g)である共重合体(II-1)である請求項1記載のカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項3】 共重合体(II)が、(A)その構成単位の少なくとも80重量%がメタクリル酸メチルである(共)重合体であり、該(共)重合体1g/1クロロホルム溶液の25°Cで測定したηsp/Cが2(1/g)以上である(共)重合体10~45重量部の存在下で(B)炭素数1~18のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル30~70重量%と炭素数1~18のアクリル酸アルキルエステル30~70重量%との混合物40~70重量部を、(B)成分単独でのηsp/Cが1(1/g)以下になるような条件で重合して得られる(A)成分および(B)成分を構成単位とする重合体からなる2段重合体の存在下で、さらに(C)メタクリル酸メチル50~100重量%と、該メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体0~50重量%からなる単量体(混合物)5~40重量部(但し、(A)、(B)および(C)成分の合計量は100重量部)を(C)成分単独でのηsp/Cが2(1/g)以上になるような条件で重合して得られる3段重合体(II-2)である請求項1記載のカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項4】 共重合体(II)が、請求項2記載の共重合体(II-1)と請求項3記載の3段共重合体(II-2)との混合物である請求項1記載のカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項5】 ゴム変性熱可塑性樹脂(I)が、グラフトゴム共重合体(I-1)10~80重量部、共重合体(I-2)10~70重量部およびシアン化ビニル化合物単位5~40重量%、芳香族ビニル化合物単位30~90重量%およびマレイミド化合物単位5~45重量%

からなる共重合体(I-3)10~80重量部(但し、(I-1)~(I-3)の合計量は100重量部)からなる請求項1~3記載のカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5に記載のカレンダー加工用樹脂組成物を使用して、カレンダー加工法によって得られるシート状成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カレンダー加工に適した樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】共役ジエン系ゴムで強化されたアクリロニトリルースチレン共重合体いわゆるABS樹脂、およびそれに類するゴム変性熱可塑性樹脂は、優れた成形加工性を有しており、また優れた機械的強度や耐薬品性をも合わせ持つことから幅広い用途分野で使用されている。他方、薄いシート状物を成形するには、カレンダー加工法が最も生産性が高い。そこで、カレンダー加工によりABS樹脂をその性能を損なうことなくシート状物に成形したいという要望があった。しかしながらABS樹脂は、加熱ロール上でのバンク(原料樹脂)の回り方が不規則となり得られるシート状物の表面が荒れて外観が悪くなる(バンク回りが悪い)、あるいは高温ロールに巻き付いて剥がれにくくなる(ロールからの剥離性が悪い)といった問題があるため、カレンダー加工によるABS樹脂のシート状物の成形は困難なのが現状であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ABS樹脂が優れた性能であることから、カレンダー加工が可能になればより多くの分野で利用が可能となる。それゆえ、ABS樹脂本来の性能を損なわず、かつバンク回りやロールからの剥離性の良い、カレンダー加工に適したABS樹脂の開発が望まれていた。

## 【0004】

【発明を解決するための手段】本発明は、上記の課題を解決する樹脂組成物を提供するためのものである。

【0005】すなわち、本発明の要旨とするところは、共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体25~70重量%に、シアン化ビニル化合物10~45重量部および芳香族ビニル化合物55~90重量部からなる混合物30~75重量%がグラフト重合されてなるグラフト共重合体ゴム(I-1)10~90重量部とシアン化ビニル化合物単位10~45重量%および芳香族ビニル化合物単位55~90重量%からなる共重合体(I-2)10~90重量部とからなるゴム変性熱可塑性樹脂(I)100重量部に、メタクリル酸メチル単位10~95重量%、アクリル酸アルキルエステル単位5~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位0~

50重量%からなる共重合体(II)0.1~15重量部を配合してなるカレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品にある。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明におけるゴム変性熱可塑性樹脂(I)は、共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体25~70重量%に、シアノ化ビニル化合物10~45重量部および芳香族ビニル化合物55~90重量部からなる混合物30~75重量%がグラフト重合されてなるグラフトゴム共重合体(I-1)10~90重量部とシアノ化ビニル化合物単位10~45重量%および芳香族ビニル化合物単位55~90重量%からなる共重合体(I-2)10~90重量部とからなる。

【0007】共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体とは、1,3-ブタジエン等の共役ジエンを主成分とした架橋構造を有する重合体である。より具体的には、共役ジエンを70重量部以上とこれと共に重合可能な単量体30重量部以下とからなる(共)重合体である。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソブレン、およびクロロブレンが例示され、共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル等の不飽和シアノ化合物やスチレン等の芳香族ビニル化合物が例示される。共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体の好ましい例としては、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等が挙げられる。ゴム変性熱可塑性樹脂(I)中にしめる共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体の割合は、5~70重量%が適当である。5重量%未満では得られるシート状物の(面)衝撃強さが劣り、70重量%を超えると得られるシート状物の外観が悪くなるので好ましくない。

【0008】グラフトゴム共重合体(I-1)において、使用されるシアノ化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、マレオニトリル、スマロニトリル等が挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。また、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、ハロゲン化スチレン等が挙げられるが、特にスチレンおよび/または $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

【0009】使用するシアノ化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物との割合は、ゴム変性熱可塑性樹脂(I)の耐薬品性等の物性面と耐熱着色性等の加工面との理由により、シアノ化ビニル化合物10~45重量部と芳香族ビニル化合物55~90重量部の範囲が好ましい。

【0010】グラフトゴム共重合体(I-1)の製造方法については特に制限はないが、共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体の存在下にシアノ化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物を乳化もしくは塊状でグ

ラフト共重合させる方法が挙げられる。

【0011】共重合体(I-2)はシアノ化ビニル化合物単位10~45重量%および芳香族ビニル化合物単位55~90重量%からなるものである。この範囲以外の共重合体を用いると、衝撃強さと外観が低下する傾向がある。

【0012】共重合体(I-2)におけるシアノ化ビニル化合物単位および芳香族ビニル化合物単位は、それぞれシアノ化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物から誘導されるものであり、使用されるシアノ化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物としては、グラフトゴム共重合体(I-1)において使用されるものが挙げられる。

【0013】共重合体(I-2)の製造方法については特に制限はないが、懸濁重合あるいは溶液重合などが挙げられる。

【0014】ゴム変性熱可塑性樹脂(I)における、シアノ化ビニル化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とからなる共重合体(I-2)は、グラフトゴム共重合体(I-1)を得る際に、共役ジエン系単位を主成分とするゴム状(共)重合体にグラフト重合せずに、シアノ化ビニル化合物単位と芳香族ビニル化合物単位とからなる共重合体として得られるものも含む。

【0015】また、耐熱性が要求される場合には、ゴム変性熱可塑性樹脂(I)として、グラフトゴム共重合体(I-1)10~80重量部、共重合体(I-2)10~70重量部およびシアノ化ビニル化合物単位5~40重量%、芳香族ビニル化合物単位30~90重量%およびマレイミド化合物単位5~45重量%から得られる共重合体(I-3)10~80重量部〔但し、(I-1)~(I-3)の合計量は100重量部〕とからなるものを使用するのが好ましい。

【0016】共重合体(I-3)はシアノ化ビニル化合物単位5~40重量%、芳香族ビニル化合物単位30~90重量%およびマレイミド化合物単位5~45重量%からなるものである。

【0017】共重合体(I-3)におけるシアノ化ビニル化合物単位および芳香族ビニル化合物単位は、それぞれシアノ化ビニル化合物および芳香族ビニル化合物から誘導されるものであり、使用されるシアノ化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物としては、グラフトゴム共重合体(I-1)において使用されるものが挙げられる。

【0018】また共重合体(I-3)におけるマレイミド化合物単位はマレイミド化合物から誘導されるものであり、そのマレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-トルイルマレイミド、N-キシリルマレイミド、N-ナフチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミ

ド、N- $\alpha$ -クロルフェニルマレイミド、N- $\alpha$ -メトキシフェニルマレイミド、N- $\alpha$ -ブロモフェニルマレイミド等が挙げられるが、特にN-フェニルマレイミドまたはN-シクロヘキシルマレイミドが好ましい。

【0019】シアン化ビニル化合物単位、芳香族ビニル化合物単位およびマレイミド化合物単位からなる共重合体(I-3)中にしめるマレイミド化合物単位は、得られるシート状物の耐熱性と(面)衝撃強さのバランスから5~45重量%が適当である。

【0020】共重合体(I-3)の製造方法については特に制限はないが、溶液重合で製造する方法が好ましい。共重合体(I-3)は、耐熱性と(面)衝撃強さのバランスからゴム変性熱可塑性樹脂(I)中に10~80重量%の範囲で配合されるのが好ましい。

【0021】本発明において使用される共重合体(II)は、メタクリル酸メチル単位10~95重量%、アクリル酸アルキルエステル単位5~60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体単位0~50重量%からなる共重合体である。

【0022】該共重合体(II)は、その構成単位にメタクリル酸メチル単位およびアクリル酸アルキルエステル単位を必須成分として有していることが必要である。これらを含まない共重合体は、ゴム変性熱可塑性樹脂に対してバンク回りやロールからの剥離性を向上させる効果を有しない。

【0023】ここで、メタクリル酸メチル単位およびアクリル酸アルキルエステル単位は、それぞれメタクリル酸エステルおよびアクリル酸アルキルエステルから誘導されるものであり、アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸と炭素数1~18のアルキル基とのエステルであり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。これらの内アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルを用いるのが好ましい。

【0024】また、共重合体(II)を構成する単量体単位として、必要に応じてメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステル単位や、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体単位を導入することが可能である。上記の構成単位を誘導するメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸と炭素数1~18のアルキル基とのエステルであり、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられ、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル等の单官能性の単量体や、

メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル等の多官能性単量体が挙げられる。

【0025】多官能性単量体を使用する場合には、共重合体(II)中2重量%以下であることが好ましい。

【0026】共重合体(II)の製造方法については特に制限はないが、乳化重合で製造されたものが好ましい。

【0027】共重合体(II)の好ましい形態は、メタクリル酸メチルを40~95重量%と、アクリル酸アルキルエステル5~60重量%および共重合可能な他の単量体0~30重量%からなり、かつその1g/1クロロホルム溶液の25°Cで測定した還元粘度( $\eta_{sp}/C$ )が0.1~2.0(1/g)の共重合体(II-1)である。より好ましい形態としては、メタクリル酸メチル70~95重量%、アクリル酸エチルもしくはアクリル酸ブチル5~30重量%からなり、 $\eta_{sp}/C$ が0.3~1.5(1/g)の共重合体である。メタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルの割合については、該共重合体(II)のゴム変性熱可塑性樹脂(I)の加工時における分散性と樹脂組成物のロール上でのバンク回りとのバランスを優れたものにするという観点からこの範囲であることが好ましい。また、 $\eta_{sp}/C$ については、0.1(1/g)未満であるとゴム変性熱可塑性樹脂(I)の性能を損なうため好ましくなく、2.0(1/g)を超えると共重合体(II)のゴム変性熱可塑性樹脂(I)への加工時における分散性が悪くなるため好ましくない。

【0028】共重合体(II)の好ましい別の形態は、以下に記述する3段重合体(共重合体II-2)である。すなわち、(A)その構成単位の少なくとも80重量%がメタクリル酸メチルである(共)重合体であって、該(共)重合体の $\eta_{sp}/C$ が2(1/g)以上であるもの、10~45重量部の存在下で、(B)いずれも炭素数1~18のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル30~70重量%とアクリル酸アルキルエステル30~70重量%との混合物、40~70重量部を、(B)成分単独での $\eta_{sp}/C$ が1(1/g)以下になるような条件で重合して得られる(A)成分および(B)成分を構成単位とする重合体からなる2段重合体の存在下で、さらに(C)メタクリル酸メチル50~100重量%と、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体0~50重量%とからなる単量体(混合物)、5~40重量部〔但し、(A)、(B)および(C)成分の合計量は100重量部〕を(C)成分単独での $\eta_{sp}/C$ が2(1/g)以上になるような条件で重合して得られる3段重合体である。ここで、炭素数1~18のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。また、炭素数1~18のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルと

しては、前述のアクリル酸アルキルエステルの例として挙げたものが例示される。さらにメタクリル酸メチルと共重合可能な单量体についても前述したものが例示される。以上の様な3段重合体という形態を持たせることにより、該共重合体(II)のゴム変性熱可塑性樹脂(I)への分散性(均一相溶性)とゴム変性熱可塑性樹脂(I)のロールからの剥離性を高くするという該共重合体(II)の両性能が共に優れたものにすることが可能となる。

【0029】共重合体(II)は、共重合体(II-1)と共重合体(II-2)を併用して使用することができる。共重合体(II-1)はバンク回りを良くする効果が大きく、ロールからの剥離性を良くする効果は共重合体(II-2)より小さい。また、共重合体(II-2)はロールからの剥離性を良くする効果が大きく、バンク回りを良くする効果は共重合体(II-1)より小さい。従って、共重合体(II-1)と共重合体(II-2)を併用して使用することは、より少ない共重合体(II)の使用量でゴム変性熱可塑性樹脂(I)のバンク回りとロールからの剥離性を共に優れたものにすることができる。

【0030】共重合体(II)は、ゴム変性熱可塑性樹脂(I)100重量部に、0.1~15重量部の範囲で配合され、目的とする熱可塑性樹脂組成物となる。共重合体(II)の配合量が0.1重量部未満であると熱可塑性樹脂組成物のバンク回りあるいは加熱ロールからの剥離性が劣るため好ましくなく、15重量部を超えるとゴム変性熱可塑性樹脂(I)の性能が損なわれ、得られる熱可塑性樹脂組成物の性能が見劣りするため好ましくない。また、共重合体(II)を2種以上併用する場合には、それらの合計量を上記範囲内にする必要がある。

【0031】メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする共重合体(II)をゴム変性熱可塑性樹脂(I)に配合する方法については特に制限はない。例として挙げるなら、(①)乳化重合によって製造されたゴム変性熱可塑性樹脂(I)ラテックスに、共重合体(II)ラテックスを混合した後、凝固して熱可塑性樹脂組成物を得る方法、(②)ゴム変性熱可塑性樹脂(I)のパウダーもしくはペレットと共重合体(II)のパウダーとを均一に混合して熱可塑性樹脂組成物とする方法、(③)②の方法で得られる熱可塑性樹脂組成物をバンパリーミキサー、スクリュー式押出機などで溶融混練後ペレット化して熱可塑性樹脂組成物とする方法、等である。これらの内、③の方法で製造するのが好ましい。

【0032】ゴム変性熱可塑性樹脂(I)と共重合体(II)とを配合する際には、必要に応じて各種安定剤を添加することが可能である。安定剤の例としては、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系の抗酸化剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げ

られる。また安定剤以外にも、各種着色剤、金属石鹼、可塑剤等を添加することができる。これらの内の金属石鹼を添加することは、本発明の熱可塑性樹脂組成物にとって望ましい。特に、ゴム変性熱可塑性樹脂(I)中のゴム状(共)重合体の割合が少ない場合には、共重合体(II)によるロールからの剥離性向上効果が小さくなることがあるが、金属石鹼を添加することによりロールからの剥離性向上効果をより大きく発現することができる。金属石鹼の例としては、ステアリン酸のマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛等の塩が挙げられる。

【0033】さらには目的に応じて、難燃剤、帯電防止剤、抗菌・防カビ剤等を配合することができる。難燃剤および難燃助剤の例としては、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ジブロモブロピル)テトラブロモビスフェノールA、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモシクロドデカノン、臭素化ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、末端変性・未変性の臭素化ホキシ系難燃剤(例えば、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルの重合体)、リン酸エステル類(トリプチルホスフェート、トリクロレジルホスフェート等)、ハロゲン化リン酸エステル類(トリス(2,3-ジブロモブロピル)ホスフェート、トリス(ブロモクロロブロピル)ホスフェート等)、三酸化アンチモン、塩素化ポリエチレン、テフロン等が挙げられる。帯電防止剤の例としては、アミン系、アンモニウム塩系、スルホン酸塩系、ポリオキシエチレン系、ポリエーテル-ポリアミドブロック系等が挙げられる。抗菌・防カビ剤の例としては、イミダゾール系、チアゾール系、ニトリル系、ハロアルキル系、ピリジン系等の有機系のものや、銀系、亜鉛系、銅系、チタン系等の無機系のものが例示される。これらの内、熱的に安定で性能の高い銀系のものを使用するのが好ましい。銀系の抗菌剤としては、ゼオライト、シリカゲル、リン酸ジルコニア、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウム等の多孔性構造体に銀、銀イオン、銀錯体、銀化合物を担持させたものが好例として挙げられ、他に、脂肪酸の銀塩、リン酸アルキルエステルの銀塩等が例示される。

【0034】また本発明の熱可塑性樹脂組成物のシートに石目調やパール調、メタリック調等の外観を持たせるため、着色されたフッ素樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリエステル樹脂・繊維、アラミド樹脂・繊維、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維や、アルミ、ステンレス、銅等の金属粒子・繊維、イリオジン、タルク、マイカ等を添加することも可能である。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、この実施例によって本発明はなんら制限されるものではない。また、実施例中の「部」は、特にこと

わりのない限り「重量部」を表すものとする。

【0036】(評価方法)

・還元粘度(cps/C)

試料 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解し、ウベローデ管を用いて 25°C の温度で測定した。

【0037】・バンク回り

8インチロールを用い、熱可塑性樹脂組成物 300 g を、ロール混練温度 190°C (耐熱品については 220°C)、ロール回転数 14 × 16 rpm、ロール間隔 0.8 mm にてロールを回転させ、ロール上のバンクの状態を観察した。評価は 5 段階法を用い、5 はバンクが棒状で滑らかに回転しバンク回りが良いことを、1 はバンクが波打ち空気を巻き込んでバンク回り悪いことを表す。数字がらに近いほどバンク回りが良く外観の良いシートが得られることを示す。

【0038】・ロールからの剥離性

8インチロールを用い、熱可塑性樹脂組成物 300 g を、ロール混練温度 190°C (耐熱品については 220°C)、ロール回転数 14 × 17 rpm、ロール間隔 0.3 mm にて混練し、5 分後にロール表面からの剥離

共役ジエン系ゴム状重合体 (a) の合成

1,3-ブタジエン	100 部
ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド	0.2 部
tert-ドデシルメルカプタン	0.5 部
オレイン酸カリウム	1 部
不均化ロジン酸カリウム	1 部
デキストロース	0.3 部
無水硫酸ナトリウム	0.18 部
水酸化ナトリウム	0.02 部
蒸留水	195 部

上記の組成物のうち 1,3-ブタジエンを除く物質については、その中に含まれる酸素を窒素で置換し、事実上反応を阻害しない状態とした。その後、全ての物質を 50 リットルオートクレーブに仕込み、激しく攪拌しながら 55°C まで昇温した。これに、下記混合物を投入し、

ピロリン酸ナトリウム	0.5 部
硫酸第一鉄	0.005 部
蒸留水	5 部

グラフト共重合体 (b) の合成

ゴム状重合体 (a) ラテックス 60 部 (固体分) を 20 リットルセラブルフラスコ内に仕込み、攪拌しながらアクリル酸ブチル-メタクリル酸 (85-15 重量%) 共重合体ラテックスを固体分で 1.2 部添加し、そのま

不均化ロジン酸カリウム	0.4 部
ピロリン酸ナトリウム	0.02 部
硫酸第一鉄	0.005 部
デキストロース	0.4 部
水酸化ナトリウム	0.02 部

この肥大化ゴム状重合体 (a') ラテックスに、上記組成物を加え、攪拌しながら 60°C まで昇温した。これ

性を評価した。評価は 5 段階法を用い、5 が剥離性最高で 1 が剥離性最低、数値がらに近いほどロールからの剥離性が良くなることを示す。

【0039】・シート外観

ロールからの剥離性の評価と同じ操作を行い、ロールから剥離したシートを 2 枚の鉄板で挟み荷重下冷却することによりシート状成形品を得た。このシート状成形品の表面外観を評価した。評価の表記を以下に示す。

【0040】

○ : 平滑で外観が良好

△ : 少し表面の肌荒れあるいは流れ模様が見られる

× : 表面の肌荒れあるいは流れ模様がひどく外観が悪い

・熱変形温度

熱可塑性樹脂組成物を 6.4 × 12.7 × 127 mm の試片に成形し、ASTM D-648 の試験法により、荷重 18.5 kgf/cm² の条件で測定した。

【0041】(参考例)

(ゴム変性熱可塑性樹脂 (I) の各成分の製造)

55°C で 8 時間かけて重合を行った。その結果、モノマー転化率 99%、粒子径 0.07 μm の共役ジエン系ゴム状重合体 (a) ラテックスが得られた。

【0042】

蒸留水	0.5 部
硫酸第一鉄	0.005 部
蒸留水	5 部

ま攪拌しながら 30 分保持した後蒸留水 80 部を添加した。その結果、平均粒子径が 0.28 μm にまで肥大化されたゴム状重合体 (a') ラテックスが得られた。

【0043】

蒸留水	0.4 部
硫酸第一鉄	0.02 部
蒸留水	0.005 部
デキストロース	0.4 部
水酸化ナトリウム	0.02 部

に、下記単量体混合物を 2 時間かけて滴下投入させることにより、グラフト共重合を行った。

## 【0044】

アクリロニトリル	12部
スチレン	28部
クメンハイドロバーオキサイド	0.2部
tert-ドデシルメルカプタン	0.4部

単量体混合物滴下投入終了後、さらに1時間保持することによりグラフト共重合体ラテックスが得られた。このグラフト共重合体ラテックスを、希硫酸水溶液に投入し

共重合体(c)の合成

アクリロニトリル	30部
スチレン	70部
アゾビスイソブチロニトリル	0.15部
tert-ドデシルメルカプタン	0.4部
リン酸カルシウム	0.5部
蒸留水	150部

上記組成物を、100リットルオートクレーブに仕込み激しく攪拌した。系内の分散を確認した後、75℃に昇温し、3時間かけて重合させた。その後、110℃まで

共重合体(d)の合成

スチレン	40部
メチルエチルケトン	10部
グラスライニングされた50リットルの完全混合型重合釜の器内を、真空ポンプで減圧した後窒素ガスを器内に導入する、という操作を数回繰り返した後、窒素雰囲気下で上記混合物を器内に仕込んだ。これを、100℃	
アクリロニトリル	20部
N-フェニルマレイミド	10部
1,1-ジブチルバーオキシ-	
3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.07部
メチルエチルケトン	20部

滴下供給終了後、100℃のまま1時間熟成することでN-フェニルマレイミドの残存量を大幅に減少させた。そして、重合禁止剤を投入し急冷した後、重合反応物をギヤポンプを用いて脱揮押出機へと定量的に供給した。脱揮押出機で、残存单量体や有機溶剤などを除去した

共重合体(II-a)の合成

メタクリル酸メチル	80部
アクリル酸ブチル	20部
ジオクチルスルオコハク酸ナトリウム	1.5部
過硫酸アンモニウム	0.2部
蒸留水	200部

5リットルのセパラブルフラスコに上記混合物を仕込み、器内を窒素で置換した後、攪拌しながら65℃に昇温した。窒素雰囲気下、65℃にて4時間攪拌を続けることにより重合反応を完結させた。得られたラテックス

共重合体(II-b)の合成

(A) メタクリル酸メチル	30部
n-オクチルメルカプタン	0.003部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	1.5部
過硫酸アンモニウム	0.2部

て凝固させた後、脱水、洗浄、乾燥させることによりグラフト共重合体(b)が得られた。

## 【0045】

アクリロニトリル	30部
スチレン	70部
アゾビスイソブチロニトリル	0.15部
tert-ドデシルメルカプタン	0.4部
リン酸カルシウム	0.5部
蒸留水	150部

昇温し、30分間熟成させた。冷却後に脱水、洗浄、乾燥することにより、粉末の共重合体(c)を得た。

## 【0046】

まで昇温した後、下記混合物を60分かけて器内に滴下供給することで溶液重合を行った。

## 【0047】

アクリロニトリル	20部
N-フェニルマレイミド	10部
1,1-ジブチルバーオキシ-	
3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.07部

メチルエチルケトン

後、共重合体はストランド状で押し出した。これをペレタイザーで処理することにより、ペレット状の共重合体(d)が得られた。

## 【0048】(共重合体(II)の製造)

メタクリル酸メチル	80部
アクリル酸ブチル	20部
ジオクチルスルオコハク酸ナトリウム	1.5部
過硫酸アンモニウム	0.2部
蒸留水	200部

を塩化アルミニウム水溶液で凝固し、洗浄、乾燥することにより粉末の共重合体(II-a)が得られた。nsp/Cを測定したところ 11.8 (1/g) であった。

## 【0049】

## 蒸留水

5リットルのセパラブルフラスコに上記混合物を仕込み、器内を窒素で置換した後、攪拌しながら65℃に昇温した。窒素雰囲気下、65℃にて4時間攪拌を続ける

(B) メタクリル酸ブチル

アクリル酸ブチル

n-オクチルメルカプタン

からなる混合物を1時間かけて滴下投入し、その後2時間攪拌を続けた。( (B) 成分のみ別途同様の条件で重

(C) メタクリル酸メチル

n-オクチルメルカプタン

からなる混合物を30分かけて滴下投入した。その後、さらに2時間攪拌を続け重合を終了した。( (C) 成分のみ別途同様の条件で重合したもの)  $\eta_{sp}/C$  は5.0 (1/g) であった) 得られたラテックスを塩化アルミニウム水溶液で凝固し、洗浄、乾燥することにより粉末の共重合体(II-b)が得られた。

## 【0050】共重合体(II-c)の合成

使用する单量体をメタクリル酸メチル100部とする以外は共重合体(II-a)の合成と同様にして粉末の共重合体(II-c)を得た。 $\eta_{sp}/C$ を測定した結果9.9 (1/g) であった。

## 【0051】共重合体(II-d)の合成

2段目(B)の重合で使用する单量体をメタクリル酸ブチル50部とする以外は(II-b)の合成と同様にして

280部

ことにより重合させた。(  $\eta_{sp}/C$  は5.0 (1/g) であった) 続いてこの重合系を窒素雰囲気下65℃の状態に保ったまま、

30部

20部

0.5部

合したもの)  $\eta_{sp}/C$  は0.6 (1/g) であった) しかし、この反応系に、

20部

0.002部

粉末の共重合体(II-d)を得た。(B) 成分のみの  $\eta_{sp}/C$  は0.5 (1/g) であった。

【0052】(熱可塑性樹脂組成物の製造) 得られたグラフト共重合体(b)、共重合体(c) (d) (II-a) (II-b) (II-c) (II-d) を表1および表2に示す配合で混合し、さらにホスファイト系抗酸化剤(PEP-8; 旭電化製) 0.5部、ステアリン酸マグネシウム0.5部、エチレンビスステアロアミド(EB-S) 0.5部を添加したものをヘンシェルミキサーでブレンド後、ペント付きスクリュー押出機で溶融混練した。得られた熱可塑性樹脂組成物をペレタイザーにてペレットとし各評価に使用した。

## 【0053】

【表1】

	ゴム変性熱可塑性樹脂(I)		共重合体(II)				バンク 回り	ロール からの 剥離性	シート 外観
	グラフト共重合体(b)	共重合体(c)	(II-a)	(II-b)	(II-c)	(II-d)			
実施例1	70部	30部	0.5部	—	—	—	4	2	△
実施例2	70部	30部	2部	—	—	—	5	3	○
実施例3	70部	30部	—	0.5部	—	—	3	4	△
実施例4	70部	30部	—	2部	—	—	4	5	○
実施例5	70部	30部	0.5部	1.5部	—	—	5	5	○
比較例1	70部	30部	—	—	—	—	1	1	△ <sup>1)</sup>
比較例2	70部	30部	—	—	2部	—	1	1	△ <sup>2)</sup>
比較例3	70部	30部	—	—	—	2部	1	1	△ <sup>3)</sup>
実施例6	100部	—	0.5部	1.5部	—	—	5	6	○
実施例7	30部	70部	0.5部	1.5部	—	—	5	4	○

\* ) ロールから剥離しにくい為断片的なシートしか得られない。

## 【0054】

【表2】

	ゴム変性熱可塑性樹脂(I)		共重合体(II)		バンク 回り	ロール からの 剥離性	シート 外観	熱変形温度 (℃)
	グラフト共重合体(b)	共重合体(c)	(II-a)	(II-b)				
実施例8	40部	60部	0.5部	1.5部	5	4	○	101
比較例4	40部	60部	5部	15部	5	4	○	87

【0055】表1より、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエスチルを必須成分とする共重合体(I)を添加しないものはバンク回りやロールからの剥離性が悪いのに対し、本発明に従う熱可塑性樹脂組成物は

加熱ロールからの剥離性が良くカレンダー加工に適しており、得られるシート状成形品の外観も良好であることが判る。また、アクリル酸アルキルエスチルを含まずメタクリル酸メチルのみあるいはメタクリル酸アルキルエ

ステルだけからなる(共)重合体を添加したものでは、バンク回りの向上やロールからの剥離性を高める効果が得られなかった。

【0056】表2から判る通り、耐熱性のゴム変性熱可塑性樹脂に対しても本発明のメタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする共重合体(II)を添加することによりそのバンク回りやロールからの剥離性を高める効果が得られる。しかしながら、過剰の共重合体(II)の添加ではゴム変性熱可塑性樹脂の

性能(耐熱性)が損なわれてしまう。

【0057】

【発明の効果】メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする共重合体をABS樹脂等のゴム変性熱可塑性樹脂に配合することにより、それらの優れた性能を損なうことなくバンク回りや加熱ロールからの剥離性を高め、これまで困難であったカレンダー加工でのシート状物の成形を可能にすることができます。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
C 08 L 51:00  
B 29 K 55:02

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 原田 隆  
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱  
レイヨン株式会社東京技術・情報センター  
内

(72) 発明者 藤井 誠三

神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱  
レイヨン株式会社東京技術・情報センター  
内

(72) 発明者 善弘 充人

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン  
株式会社大竹事業所内